

142



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 41 12 422 C 2

61 Int. Cl.⁸:
C 23 C 30/00
C 23 C 14/06
F 02 F 5/00

21 Aktenzeichen: P 41 12 422.7-45
22 Anmeldetag: 16. 4. 91
43 Offenlegungstag: 24. 10. 91
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 7. 92

DE 41 12 422 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
17.04.90 JP P 99275/90

73 Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Riken, Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann,
H., Dipl.-Ing.; Grams, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte,
8000 München

72 Erfinder:
Takiguchi, Katsumi; Oya, Masaki; Onuki, Toru,
Kashiwazaki, Niigata, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
GB 13 52 241
JP-A: 62-1 20 474, Pat. Abstr. JP C-456, 14.11.87,
Vol. 11, No. 349;
JP-A: 01-2 90 785, Pat. Abstr. JP C-687, 13.02.90,
Vol. 14, No. 74;
JP-A: 01-1 56 461, Pat. Abstr. JP C-636, 14.10.89,
Vol. 13, No. 417;
JP-A: 01-2 34 559, Pat. Abstr. JP C-666, 15.12.89,
Vol. 13, No. 589;

54 Abriebfester Überzug, seine Verwendung und Verfahren zu seiner Herstellung

DE 41 12 422 C 2

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft einen abrieb- bzw. verschleißfesten Überzug, der sich auf einer Gleitfläche eines Bauteils befindet, und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Die Erfindung betrifft insbesondere einen abriebfesten Überzug mit hoher Beständigkeit gegen Abblättern bzw. Abschälen von einem Trägermaterial sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der erfindungsgemäße Überzug ist z. B. für die Anwendung als abriebfester Überzug eines Kolbenringes für einen Verbrennungsmotor besonders geeignet, jedoch ist er nicht auf eine solche Anwendung beschränkt.

Ein Kolbenring für einen Verbrennungsmotor hat eine Gleitfläche, die mit einer Zylinderoberfläche in verschiebbaren Eingriff gebracht wird. Die Gleitfläche des Kolbenringes muß folglich eine hohe Abrieb- bzw. Verschleißfestigkeit haben. Um diese Bedingung zu erfüllen, ist auf die Gleitfläche des Kolbenringes üblicherweise eine Hartverchromung aufgebracht worden, die eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit zeigt.

Es sollte jedoch beachtet werden, daß die Kolbenringe für moderne Verbrennungsmotoren einer bedeutend höheren thermischen Beanspruchung ausgesetzt sind, als üblich war. Dies gilt besonders für den Fall von Motoren mit sehr hoher Ausgangsleistung und/oder von Motoren, die mit Mitteln zur Verminderung der Emission von Verunreinigungen im Auspuffgas bzw. Abgas ausgestattet sind. Bei diesen Kolbenringen, die einer höheren thermischen Beanspruchung ausgesetzt sind, hat man die Erfahrung gemacht, daß die herkömmliche Hartverchromung keine ausreichende Abriebfestigkeit liefert. Es ist deshalb erwünscht gewesen, daß ein Überzug für einen Kolbenring bereitgestellt wird, der auch unter einer äußerst hohen thermischen Beanspruchung verwendet werden kann.

Um die Abriebfestigkeit der Gleitfläche eines Kolbenringes zu verbessern, kann in der Gleitfläche des Kolbenringes eine nitrierte bzw. nitriergehärtete Schicht bereitgestellt werden. Dieser Lösungsweg ist nicht zu empfehlen, weil das Grund- bzw. Trägermaterial, das nitriert werden kann, verhältnismäßig eingeschränkt ist, so daß diese Maßnahme nicht in weitem Maße angewandt werden kann.

Um einen Kolbenring bereitzustellen, mit dem der vorstehend erwähnte Wunsch erfüllt werden kann, ist vorgeschlagen worden, den Kolbenring mit einem Überzug aus Metallnitriden oder Metallocariden zu versehen, der durch Ionenplattierung auf der Gleitfläche gebildet wird. Die auf diese Weise aufgetragenen Überzugsschichten weisen eine bessere Abriebfestigkeit als die obengenannten nitrierten Schichten auf. Beispiele für solche Überzüge sind in den JP-Patentpublikationen (JP-OSS) 57-57 868 und 57-65 837 gezeigt. Gemäß der JP-Patentpublikation 57-57 868 wird der Kolbenring an der Gleitfläche mit einem Überzug aus einem sehr harten Werkstoff wie z. B. TiN, TiC oder CrN gebildet, beispielsweise durch ein PVD-Verfahren. Gemäß der JP-Patentpublikation 57-65 837 wird der Kolbenring mindestens an der Gleitfläche mit einem Überzug aus einem Titanitrid gebildet, wobei der Überzug eine Hv-Härte von mehr als 1300 hat, 3 bis 20 µm dick ist und eine Oberflächenrauigkeit von weniger als 2 µm aufweist.

Die GB-PS 13 52 241 offenbart eine Rasierklinge, die mit einem Überzug ausgestattet ist, welcher aus einer Chromlegierung, deren Chromgehalt unterhalb 25% liegt, und nitrierten Bestandteilen der Chromlegierung

besteht.

Weitere Beispiele für Überzugsschichten aus Chrom und Chromnitrid für Kolbenringe oder Lagerteile aus Gußeisen oder Stahl zur Verbesserung der Abriebfestigkeit sind in den Japanischen Offenlegungsschriften JP-A 62-1 20 471, JP-A 01-2 90 785 und JP-A 01-1 56 461 beschrieben. In der JP-A 01-2 90 785 weist der Überzug eine Zusammensetzung aus Cr und Cr₂N, CrN und Cr₂N oder Cr, CrN und Cr₂N auf, während in der JP-A 01-1 56 461 ein Überzug vom Cr₂N-Typ vorliegt, der mit einem Ionenbedampfungsverfahren aufgetragen wurde.

Die Kolbenringe, die aus den genannten JP-Patentanmeldungen bekannt sind, zeigen im Vergleich mit einem Kolbenring, der eine Hartverchromung aufweist, eine bessere Abriebfestigkeit. Es ist jedoch festgestellt worden, daß die aus diesen JP-Patentanmeldungen bekannten Überzüge ein schlechtes Haftvermögen an dem Grund- bzw. Trägermetall zeigen; außerdem ist der Wärmeausdehnungskoeffizient des Überzugsmaterials bedeutend kleiner als der des Grund- bzw. Trägermetalls, so daß sich der Überzug während der Anwendung in einem Verbrennungsmotor sehr leicht von dem Grund- bzw. Trägermetall abschält bzw. ablöst.

Die JP-OS 01-2 34 559 beschreibt ein Bedampfungsverfahren, um auf einem Eisen- oder Stahlträger zunächst eine Cr-Schicht und darauf dann eine CrN-Schicht aufzutragen. Gleichzeitiges Auftreten von hohem Haftvermögen und guter Abriebfestigkeit ist jedoch auch bei dem in diesem Verfahren erzeugten Überzugsmaterial verbesserungsbedürftig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Überzug mit einer hohen Abriebfestigkeit für Gleitflächen bei gleichzeitig sehr gutem Haftvermögen an dem Gleitteil bereitzustellen, wobei der Überzug sogar Bedingungen schwerer thermischer Beanspruchung standhält.

Des weiteren soll durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Überzugs für die Gleitfläche eines Trägermaterials bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in einem Überzug, der Chrom und mindestens ein Chromnitrid enthält und der auf einem Trägermaterial gebildet ist, die Stickstoffkonzentration des Überzugs von der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und dem Überzug in Richtung auf die äußere Oberfläche des Überzuges kontinuierlich zunimmt.

Der Überzug kann einen der äußeren Oberfläche benachbarten Bereich haben, der im wesentlichen aus mindestens einem aus CrN und Cr₂N ausgewählten Chromnitrid besteht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung des erfindungsgemäßen, abriebfesten Überzugs für verschiebbare Teile bzw. Gleitteile, wobei der Überzug auf mindestens einer Gleitfläche des Gleitteils ausgebildet ist.

Ferner besteht ein weiterer Gegenstand der Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung eines Überzugs auf einer Gleitfläche eines Trägermaterials, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: Bereitstellen des Trägermaterials in einer Aufdampfkammer; Erzeugen von Chromdampf in der Kammer, damit das Chrom unter Bildung eines Überzuges auf der Gleitfläche des Trägermaterials abgeschieden wird; und Einführen von Stickstoff in die Kammer, während das Chrom auf der Gleitfläche des Trägermaterials abgeschieden wird, damit ein Chromnitrid, das mindestens einen Teil des Überzuges bildet, erzeugt und auf der Gleitfläche des Trägermaterials abgeschieden wird, wobei die Stick-

stoffkonzentration in der Kammer kontinuierlich derart erhöht wird, daß die Stickstoffkonzentration in dem Überzug von der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und dem Überzug in Richtung auf die äußere Oberfläche des Überzuges kontinuierlich zunimmt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Trägermaterial erhitzt, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 200 und 600°C, während der Überzug gebildet wird. Das Verfahren kann vorzugsweise unter einer evakuierten nichtoxidierenden Atmosphäre durchgeführt werden, und die Stickstoffkonzentration kann kontinuierlich von 0 mPa auf 400 mPa verändert werden.

Es ist festgestellt worden, daß der gemäß der Erfindung hergestellte Überzug eine äußere Oberfläche hat, deren Abriebfestigkeit besser ist als die eines harten nitrierten Chromüberzuges. Der Überzug hat in der Nähe des Trägermaterials einen hohen Chromgehalt, so daß er ein starkes Haftvermögen an dem Trägermaterial zeigt. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß sich der Überzug während der Anwendung von dem Trägermaterial abschält bzw. ablöst. Der äußere Bereich des Überzuges enthält hauptsächlich Chromnitrid wie z. B. CrN, Cr₂N oder eine Mischung aus CrN und Cr₂N. Der Überzug zeigt deshalb eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit.

Die Temperatur des Trägermaterials hat einen Einfluß auf die Qualität des Überzuges. Es ist festgestellt worden, daß eine Temperatur von weniger als 200°C keinen Überzug mit einem in bedeutendem Maße verbesserten Haftvermögen an dem Trägermaterial liefert. Bei einer Temperatur von mehr als 600°C kann sich das Trägermaterial verformen, und die Oberflächenhärte des Überzuges kann abnehmen. Wenn die Stickstoffkonzentration über 400 mPa hinaus erhöht wird, besteht die Möglichkeit, daß in dem Überzug Poren erzeugt werden, wodurch eine Abnahme der Oberflächenhärte verursacht wird.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mit der Abscheidung von Chrom begonnen, ohne daß Stickstoff in die Kammer eingeführt wird, so daß auf der Oberfläche des Trägermaterials zunächst eine Schicht aus metallischem Chrom gebildet wird. Die Chromschicht, die als Grundschrift bezeichnet werden kann, hat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten, der dem des Trägermaterials nahe ist. Die Möglichkeit, daß sich der Überzug unter einer thermischen Wirkung von dem Trägermaterial abschält bzw. ablöst, ist deshalb sehr gering. Folglich kann ein verbessertes Haftvermögen erzielt werden. Ferner hat die chromreiche Schicht, die dem Trägermaterial benachbart ist, eine ausgezeichnete Elastizität, wodurch die Beständigkeit des Überzuges gegen Abblättern bzw. Abschälen weiter verbessert wird.

Die Stickstoffkonzentration wird allmählich und kontinuierlich erhöht, während das Chrom abgeschieden wird, um den Überzug auf der Gleitfläche des Trägermaterials zu bilden. Ein Teil des verdampften Chroms wird in diesem Fall nitriert und auf dem Trägermaterial abgeschieden und bildet einen Teil des Überzuges. Die auf diese Weise gebildete Schicht des Überzuges, die als zweite Schicht bezeichnet werden kann, enthält eine Mischung aus Chrom und Chromnitrid und hat im Vergleich mit der Grundschrift aus Chrom, die dem Trägermaterial benachbart ist, eine größere Härte, so daß sie eine höhere Abriebfestigkeit als die Grundschrift zeigt. Ferner hat die zweite Schicht eine ausreichende Elastizität, so daß das Haftvermögen der Grundschrift durch

die zweite Schicht nicht beeinträchtigt wird.

Der erfindungsgemäße Überzug kann bei irgendeiner Art eines verschiebbaren Teils bzw. Gleitteils verwendet werden, beispielsweise bei einem Kolbenring und einem Öhring eines Verbrennungsmotors und bei einer Schiene, auf der ein Wälzteil bzw. Wälzkörper oder ein verschiebbares Teil bzw. Gleitteil bewegt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird nachstehend durch Beispiele unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist eine schematische Zeichnung einer Ionenplattenvorrichtung für die Herstellung des erfindungsgemäßen Überzuges.

Fig. 2 ist ein Diagramm, das die Ergebnisse einer Röntgenanalyse des gemäß der Erfindung gebildeten Überzuges zeigt.

Fig. 3 ist ein Diagramm, das die Wirkungen der Stickstoffkonzentration auf die Abriebfestigkeit des Überzuges zeigt.

Nachstehend wird auf die Zeichnungen Bezug genommen, insbesondere auf Fig. 1, in der eine Ionenplattenvorrichtung gezeigt ist, die für die Erfindung angewendet werden kann. Die Vorrichtung enthält ein Gehäuse 9, in dem ein Tiegel 6 angeordnet ist. Der Tiegel 6 ist für die Aufnahme eines Metalls 5 bestimmt, das zum Aufdampfen verdampft werden soll. Gemäß der Erfindung ist das Metall 5 Chrom. Oberhalb des Tiegels 6 befindet sich ein Elektronenstrahlerzeuger (Elektronenkanone) 8, der dazu dient, dem Metall 5, das sich in dem Tiegel 6 befindet, einen Elektronenstrahl zuzuführen, damit das Metall 5 verdampft wird. Um den Tiegel 6 herum ist eine Kondenserspule 7 angeordnet, die zum Fokussieren bzw. Bündeln des Elektronenstrahls aus dem Elektronenstrahlerzeuger 8 auf das in dem Tiegel 6 befindliche Metall 5 dient.

Oberhalb des Tiegels 6 und des Elektronenstrahlerzeugers 8 ist eine Trägermetall- bzw. Grundmetall-Haltevorrichtung 2 angeordnet, die dazu dient, ein Träger- bzw. Grundmetall 1 zu halten, auf dem ein Überzug aus Chrom hergestellt werden soll. Zwischen dem Tiegel 6 und der Haltevorrichtung 2 ist eine Abdeckvorrichtung bzw. Blende 10 zurückziehbar angeordnet. Für die Einführung von Stickstoff in die in dem Gehäuse 9 befindliche Kammer ist ein Stickstoffeinführungsrohr 11 vorgesehen. Oberhalb der Trägermetall- bzw. Grundmetall-Haltevorrichtung 2 ist eine Erhitzungsvorrichtung 3 zum Erhitzen des auf der Haltevorrichtung 2 befindlichen Träger- bzw. Grundmetalls 1 angeordnet.

Als Träger- bzw. Grundmetall 1 kann beispielsweise ein korrosionsbeständiger Stahl verwendet werden, der der Japanischen Industrienorm (JIS) SUS-440C entspricht. Das Träger- bzw. Grundmetall wird zu einem 50 mm breiten, 50 mm langen und 10 mm dicken Stück geschnitten, das auf die Trägermetall- bzw. Grundmetall-Haltevorrichtung 2 aufgelegt wird. Die in dem Gehäuse 9 befindliche Kammer wird dann evakuiert, und durch das Rohr 11 wird in die Kammer Argongas bis zur Erzielung eines Druckes von 13,3 Pa eingeführt. Zum Reinigen der Oberfläche des Träger- bzw. Grundmetalls 1 wird zwischen dem Träger- bzw. Grundmetall 1 und dem Gehäuse 9 eine elektrische Spannung angelegt, um mit dem Träger- bzw. Grundmetall 1 als Kathode eine elektrische Entladung zu erzeugen.

Das Träger- bzw. Grundmetall 1 wird dann auf eine Temperatur von 400°C erhitzt, und die in dem Gehäuse 9 befindliche Kammer wird bis zum Erreichen eines Druckes von 6,7 mPa evakuiert. Dann wird dem Chrom 5, das sich in dem Tiegel 6 befindet, durch den Elektronen-

6) Abrieb- bzw. Verschleißprüfung

Der Prüfkörper mit einem erfindungsgemäßen Überzug wurde einer Abrieb- bzw. Verschleißprüfung unterzogen. Zu diesem Zweck wurde der Prüfkörper in Form eines Stiftes hergestellt, der mit einer aus einem Stahl gemäß der Japanischen Industrienorm (JIS) FC-25 hergestellten Walze in Berührung gebracht wurde. Der Prüfkörper wurde unter einer Belastung mit 19,6 N gegen die Walze gepreßt, und die Walze wurde mit einer linearen Geschwindigkeit von 0,25 m/s umlaufen gelassen. Als Schmiermittel wurde eine wäßrige Lösung von Schwefelsäure (pH-Wert: 2) verwendet. Als Vergleichsprüfkörper wurde ein Stift mit einer Hartverchromung hergestellt und derselben Prüfung unterzogen. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 gezeigt.

Aus Fig. 3 geht hervor, daß der erfindungsgemäße Überzug im Vergleich mit einer Hartverchromung eine in beachtlichem Maße verbesserte Abriebfestigkeit zeigt. Die in Fig. 3 gezeigten Ergebnisse machen deutlich, daß der erfindungsgemäße Überzug in dem Bereich, wo der Überzug unter einem 133 bis 200 mPa betragenden Partialdruck des Stickstoffs hergestellt wurde, die höchste Abriebfestigkeit zeigt. Der Überzug enthält unter dieser Bedingung hauptsächlich Cr_2N oder $\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$. Es versteht sich daher, daß der Partialdruck des Stickstoffs vorzugsweise in der Endstufe des Ionenplattierungsverfahrens bei einem Wert von 133 bis 200 mPa gehalten werden sollte.

Patentansprüche

1. Abriebfester Überzug, der Chrom und mindestens ein Chromnitrid enthält und der auf einem Trägermaterial gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffkonzentration des Überzuges von der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und dem Überzug in Richtung auf die äußere Oberfläche des Überzuges kontinuierlich zunimmt.
2. Abriebfester Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug einen der äußeren Oberfläche benachbarten Bereich hat, der im wesentlichen eine Mischung aus Cr_2N und CrN enthält.
3. Abriebfester Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug einen dem Trägermaterial benachbarten Bereich hat, der Chrom enthält.
4. Abriebfester Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug einen der äußeren Oberfläche benachbarten Bereich hat, der im wesentlichen aus mindestens einem aus CrN und Cr_2N ausgewählten Chromnitrid besteht.
5. Abriebfester Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug einen der äußeren Oberfläche benachbarten Bereich hat, der im wesentlichen aus mindestens einem aus CrN und Cr_2N ausgewählten Chromnitrid und einer Mischung aus Cr_2N und CrN besteht.
6. Verwendung des abriebfesten Überzugs nach einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 5 für verschiebbare Teile bzw. Gleitteile, wobei der Überzug auf mindestens einer Gleitfläche des Gleitteils ausgebildet ist.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das verschiebbare Teil bzw. Gleitteil ein Kolbenring eines Verbrennungsmotors ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Überzuges auf

einer Gleitfläche eines Trägermaterials, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Bereitstellen des Trägermaterials in einer Aufdampfkammer;

Erzeugen von Chromdampf in der Kammer, damit das Chrom unter Bildung eines Überzuges auf der Gleitfläche des Trägermaterials abgeschieden wird; und

Einführen von Stickstoff in die Kammer, während das Chrom auf der Gleitfläche des Trägermaterials abgeschieden wird, damit ein Chromnitrid, das mindestens einen Teil des Überzugs bildet, erzeugt und auf der Gleitfläche des Trägermaterials abgeschieden wird, wobei die Stickstoffkonzentration in der Kammer kontinuierlich derart erhöht wird, daß die Stickstoffkonzentration in dem Überzug von der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und dem Überzug in Richtung auf die äußere Oberfläche des Überzuges kontinuierlich zunimmt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial erhitzt wird, während der Überzug gebildet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial auf eine Temperatur zwischen 200 und 600°C erhitzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es unter einer evakuierten nichtoxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird und daß die Stickstoffkonzentration kontinuierlich von 0 mPa auf 400 mPa verändert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffkonzentration kontinuierlich von 0 mPa auf 200 mPa verändert wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

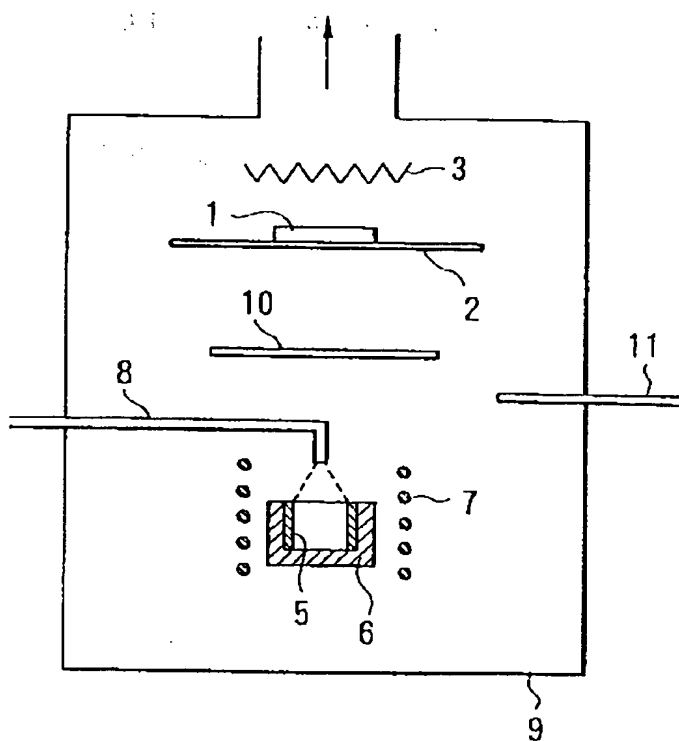


FIG.2

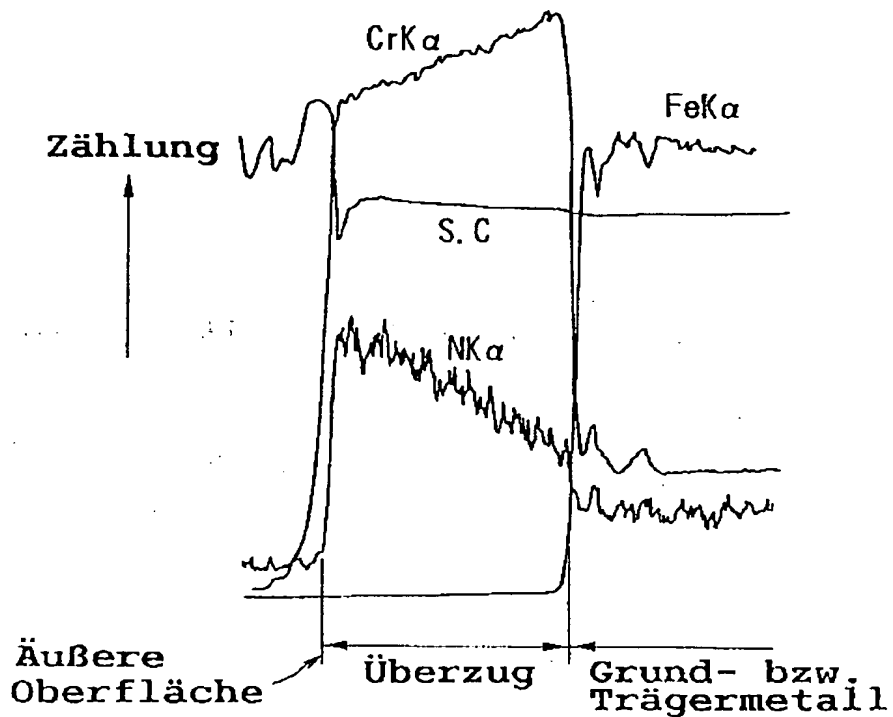


FIG.3

